

Cited Reference 1

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-105098

(43) 公開日 平成9年(1997)4月22日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	P I	技術表示箇所
D 2 1 H 17/37			D 2 1 H 3/38	1 0 1

審査請求 未請求 請求項の数 8 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平7-286621

(22) 出願日 平成7年(1995)10月6日

(71) 出願人 000168414

荒川化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区平野町1丁目3番7号

(72) 発明者 長田 正

大阪市城東区今福南3丁目4番33号荒川化学工業株式会社研究所内

(72) 発明者 長野 仁

大阪市城東区今福南3丁目4番33号荒川化学工業株式会社研究所内

(72) 発明者 小滝 隆司

大阪市城東区今福南3丁目4番33号荒川化学工業株式会社研究所内

(54) 【発明の名称】 製紙用添加剤および抄き合わせ紙の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 紙層への定着性がよく、かつ優れた紙力向上効果を発現する製紙用添加剤を提供するとともに、該製紙用添加剤を層間接着剤として使用することにより層間接着強度に優れた抄き合わせ紙を作業性よく製造する方法を提供すること。

【解決手段】 N置換基がイオン性を示すような原子団を含まず、かつN置換中に4~20個の炭素原子を有するN置換(メタ)アクリルアミド0.1~10モル%を構成成分とするイオン性の(メタ)アクリルアミド系水分散性高分子を含有してなる製紙用添加剤を用いる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 N置換基がイオン性を示すような原子団を含まず、かつN置換基中に4～20個の炭素原子を有するN置換(メタ)アクリルアミド0.1～10モル%を構成成分とするイオン性の(メタ)アクリルアミド系水分散性高分子を含有してなる製紙用添加剤。

【請求項2】 (メタ)アクリルアミド系水分散性高分子のイオン性が、アニオン性である請求項1記載の製紙用添加剤。

【請求項3】 (メタ)アクリルアミド系水分散性高分子のイオン性が、カチオン性である請求項1記載の製紙用添加剤。

【請求項4】 (メタ)アクリルアミド系水分散性高分子のイオン性が、両性である請求項1記載の製紙用添加剤。

【請求項5】 (メタ)アクリルアミド系水分散性高分子が、濃度10重量%の状態において、濁度30度以上を呈し、かつ均一に分散した状態を維持できる請求項1～4のいずれかに記載の製紙用添加剤。

【請求項6】 抄き合わせ前の湿潤紙層の表面に、層間接着剤を塗布した後に、抄き合わせて、2層以上の抄き合わせ紙を製造するにあたり、層間接着剤として、請求項1～5のいずれかに記載の製紙用添加剤を使用することを特徴とする抄き合わせ紙の製造方法。

【請求項7】 抄き合わせ前の湿潤紙層の表面に、層間接着剤を塗布する際に、該湿潤紙層の表面のうちの、水分量の少ない方の湿潤紙層の表面に、層間接着剤を塗布することを特徴とする請求項6記載の抄き合わせ紙の製造方法。

【請求項8】 抄き合わせ前の湿潤紙層の表面に、層間接着剤を塗布する際に、該湿潤紙層の表面のうちの、抄紙機の脱水方向に対し反対側にある湿潤紙層の表面に、層間接着剤を塗布することを特徴とする請求項6または7記載の抄き合わせ紙の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明の製紙用添加剤は紙力増強剤、濾水性向上剤、抄き合わせ紙の層間接着剤等の製紙における各種の添加剤として利用できる。とりわけ、本発明の製紙用添加剤を抄き合わせ紙の層間接着剤として使用した場合には、層間接着強度に優れた抄き合わせ紙を製造することができる。

## 【0002】

【従来の技術】従来より、抄き合わせ紙の製造にあたっては、層間接着強度を向上させるために、抄き合わせ前の湿潤紙層の表面に、層間接着剤をスプレーにより塗布しており、かかる層間接着剤としては、主に未糊化の澱粉分散液が使用されている。しかし、澱粉の接着強度は弱く、充分な層間接着強度を得るためには澱粉を多量に使用しなければならない。また抄き合わせた後の乾燥工

程で十分に糊化しなかったり、糊化時に澱粉を吸水した水が層間でふくれ現象を起こすなどの問題の他に、スプレーノズルの詰まりや分散液の沈降により添加量が振れるなどの作業上の問題、さらには層間に定着されずに紙外へ抜けた澱粉が排水のCOD上昇の原因となるなどの環境上の問題もある。

【0003】また、層間接着剤として、アクリルアミド系水溶性高分子を用いることにより前記作業上の問題等を解消する方法が提案されている。かかるアクリルアミド系水溶性高分子としては、層間への定着性を向上させて層間強度に優れた抄き合わせ紙を得るために、イオン性基や疎水性モノマー等が多量に導入されたものが提案されている。しかし、アクリルアミド系水溶性高分子にイオン性基を多量に導入した場合には、抄紙用具の汚れを引き起こしたり、その凝集性の強さから紙層形成に悪影響を及ぼし十分に紙力が向上しない。また、アクリルアミド系水溶性高分子に疎水性モノマーを多量に導入した場合には、相対的にアクリルアミド成分が減少するため、水素結合力による紙力の向上が十分でなく、さらにはアクリルアミドとの共重合性が悪いため、均一な組成の共重合体が得られず所望の紙力向上を十分には達成できないという問題点がある。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、紙層への定着性がよく、かつ優れた紙力向上効果を発現する製紙用添加剤を提供するとともに、該製紙用添加剤を層間接着剤として使用することにより層間接着強度に優れた抄き合わせ紙を作業性よく製造する方法を提供することを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記従来技術の課題を解決すべく、鋭意検討を重ねた結果、特定のN置換(メタ)アクリルアミドを構成成分とするイオン性の(メタ)アクリルアミド系水分散性高分子を含有してなる白濁した状態の製紙用添加剤が前記目的に合致していることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】すなわち、本発明は、N置換基がイオン性を示すような原子団を含まず、かつN置換基中に4～20個の炭素原子を有するN置換(メタ)アクリルアミド0.1～10モル%を構成成分とするイオン性の(メタ)アクリルアミド系水分散性高分子を含有してなる製紙用添加剤、および、抄き合わせ前の湿潤紙層の表面に、層間接着剤を塗布した後に、抄き合わせて、2層以上の抄き合わせ紙を製造するにあたり、層間接着剤として、前記製紙用添加剤を使用することを特徴とする抄き合わせ紙の製造方法に関する。

## 【0007】

【発明の実施の形態】本発明のイオン性の(メタ)アクリルアミド系水分散性高分子は、(メタ)アクリルアミド、イオン性モノマーおよび前記特定のN置換(メタ)

アクリルアミドを共重合して得られるもの、さらには必要により架橋性モノマー、その他のモノマーを性能に悪影響を及ぼさない範囲で共重合して得られるものである。

【0008】本発明において、(メタ)アクリルアミドとは、アクリルアミドまたはメタクリルアミドをいい(以下、(メタ)とは同様の意味である)、これらは単独使用または併用できるが、経済性の面からはアクリルアミドを単独使用するのがよい。

【0009】イオン性モノマーとしては、アニオン性モノマーおよびカチオン性モノマーがあげられる。アニオン性モノマーとしては、例えば(メタ)アクリル酸、クロトン酸等のモノカルボン酸；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、ムコン酸、シトラコン酸等のジカルボン酸；ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、(メタ)アリルスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸などの有機スルホン酸；またはこれら各種有機酸のナトリウム塩、カリウム塩等があげられる。また、カチオン性モノマーとしては、たとえばジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミドなどの第三級アミノ基を有するビニルモノマーまたはそれらの塩酸、硫酸、酢酸などの無機酸もしくは有機酸の塩類、または該第三級アミノ基含有ビニルモノマーとメチルクロライド、ベンジルクロライド、ジメチル硫酸、エピクロルヒドリンなどの四級化剤との反応によって得られる第四級アンモニウム塩を含有するビニルモノマーなどがあげられる。これらのイオン性モノマーは1種を単独または2種以上を併用で

き、(メタ)アクリルアミド系水分散性高分子にアニオン性、カチオン性または両性のいずれかのイオン性を付与する。

【0010】本発明のN置換(メタ)アクリルアミドとは、(メタ)アクリルアミドの窒素原子に結合する1または2個の水素原子の代わりに、N置換基としてイオン性を示すような原子団を含まず、かつ4~20個の炭素原子を有するものをいう。本発明でいうイオン性を示すような原子団とは、酸性乃至アルカリ性のpH域において、アニオン性またはカチオン性を示す官能基をいい、たとえば、カルボキシル基、スルホニル基等のアニオン性官能基や、アミノ基等のカチオン性官能基をいう。したがって、N置換基からは、このようなイオン性を示す官能基を有するものは排除される。また、4~20個の炭素原子を有するものとは、N置換が、アルキル基等のように、炭素原子のみから構成されるものはもちろん、炭素原子の他に、前記でいうイオン性を示さない他の原子(たとえば、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、塩素原子等)を含有するものを含む。また、N置換基中の炭素原子が4~20個とされるのは、N置換基の疎水性によ

り、製紙用添加剤(層間接着剤)がポリマーコンプレックスを形成して、紙層への定着性を向上させるためであり、N置換基中の炭素原子が3個以下では、定着性を向上しえない。なお、N置換基中の炭素原子は、特に、6~12個が好ましい。

【0011】このような、N置換基としては、たとえば、ブチル基、オクチル基、ドデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、1-メチルウンデシル基、1-メチルノニル基、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル基等の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基；(2-メチルプロポキシ)メチル基、ブトキシメチル基等の酸素原子を含む置換基；ベンジル基、4-ヒドロキシ-1-ナフチル基、4-(メチルチオ)フェニル基、[4-(クロロメチル)フェニル]メチル基等の芳香環を含む置換基等があげられる。

【0012】また、本発明においては、前記モノマーに加えて架橋性モノマーを用いることができる。たとえば、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジアリルアミン、N-メチロールアクリルアミド等の2官能モノマー、トリアリルイソシアヌレート、N, N-ジアリルアクリルアミド等の3官能モノマー、テトラアリルオキシエタン等の4官能性モノマーや、アリル(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ジメチルアクリルアミド等の連鎖移動性置換基を有するビニルモノマー等があげられる。

【0013】さらにその他のモノマーとして、たとえば、(メタ)アクリル酸、マレイン酸等のアニオン性モノマーとアルコールとのエステル類や、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、アクリロニトリル、メチルビニルエーテル、イソプロピルアクリルアミド、酢酸ビニル、 $\alpha$ -オレフィン等があげられる。

【0014】前記(メタ)アクリルアミド、イオン性モノマーおよびN置換(メタ)アクリルアミドの使用割合は、これらを共重合して得られるイオン性の(メタ)アクリルアミド系水分散性高分子を含有する製紙用添加剤の使用される用途を十分考慮して決定しなければならない。

【0015】すなわち、(メタ)アクリルアミドの使用量は、モノマーの総モル和に対し、アニオン性またはカチオン性の(メタ)アクリルアミド系水分散性高分子を得る場合には通常80~99.8モル%程度であり、両性の(メタ)アクリルアミド系水分散性高分子を得る場合には通常80~99.7モル%程度である。80モル%に満たない場合は、十分な紙力効果を有さず、層間接着剤として用いられた場合には、十分な層間強度を有する抄き合わせ紙が得られない。

【0016】イオン性モノマーの使用量は、用途に応じて調整する必要があり、たとえば層間接着剤として用いられる場合には、スプレーを適用する抄紙条件等に合わせ適宜選定する。通常、アニオン性の(メタ)アクリ

ルアミド系水分散性高分子を得る場合には、アニオン性モノマーを、モノマーの総モル和に対し、0.1～10モル%程度、好ましくは0.2～8モル%使用し、カチオン性の(メタ)アクリルアミド系水分散性高分子を得る場合には、カチオン性モノマーを、モノマーの総モル和に対し、0.1～10モル%程度、好ましくは0.2～8モル%使用する。また、両性の(メタ)アクリルアミド系水分散性高分子を得る場合には、カチオン性モノマーを、モノマーの総モル和に対し、0.1～10モル%程度、好ましくは0.2～8モル%、アニオン性モノマーを、モノマーの総モル和に対し、0.1～10モル%程度、好ましくは0.2～8モル%使用する。イオン性モノマーの割合が前記範囲に満たない場合には、イオン成分の割合が少ないため湿潤紙層の表面への定着性が悪くなり、また前記範囲を超える場合には(メタ)アクリルアミドの割合が少ないため紙力が悪くなり、たとえば層間接着剤として用いられた場合には、十分な層間強度を有する抄き合わせ紙が得られない。なお、炭酸カルシウム等を含む中性抄紙、雑誌古紙等を含む弱酸性抄紙等では、カチオン性モノマーをアニオン性モノマーに対して多く使用する方がよい。一方、酸性抄紙で用いる場合には、アニオン性モノマーを多く使用する方がよい。

【0017】N置換(メタ)アクリルアミドの使用量は、0.1～10モル%程度、好ましくは0.5～7モル%である。0.1モル%に満たない場合は得られるイオン性の(メタ)アクリルアミド系水分散性高分子の分散液が十分白濁せず、紙層への定着率が十分でない。一方、10モル%を超えると定着率は向上するが、(メタ)アクリルアミドの割合が少ないため紙力が悪くなり、たとえば層間接着剤として用いられた場合には、十分な層間強度を有する抄き合わせ紙が得られない。さらには、10モル%を超える場合は、イオン性の(メタ)アクリルアミド系水分散性高分子が分離沈降する傾向があり、均一な分散液を得られず、層間接着剤として用いる場合にスプレー塗布に適さなくなる場合もある。なお、N置換アクリルアミドに代えて、疎水性モノマーとして、たとえばスチレン等を上記使用量の範囲で用いた場合には、外観上は同一性状の白濁した分散液が得られるが、当該分散液を、たとえば層間接着剤として用いても十分な層間強度が得られない。この理由は、本発明のN置換(メタ)アクリルアミドは(メタ)アクリルアミドとの共重合性に優れるため、本発明では均一な組成の共重合体がポリマーコンプレックスを形成して白濁する結果、イオン性の(メタ)アクリルアミド系水分散性高分子自身が良好な定着性を有するのに対し、N置換(メタ)アクリルアミドに比べてスチレン等は(メタ)アクリルアミドとの共重合性が悪く、スチレン等の単独重合体に近いものが生成して白濁する結果、たとえ分散液が良好な定着性を示したとしてもアクリルアミド系高分子の定着性は十分ではないからである。

【0018】また、架橋性モノマーを使用する場合、その使用量は、モノマーの総モル和に対し通常5モル%程度以下、好ましくは2モル%以下である。5モル%を超える場合には得られる共重合体がゲル状となり好ましくない。

【0019】前記以外のモノマーを使用する場合、その使用量は、モノマーの総モル和に対し10モル%程度以下、好ましくは8モル%以下である。10モル%を超える場合には(メタ)アクリルアミドの割合が少なくなり、十分な紙力効果を有さず、層間接着剤として用いられた場合には、十分な層間強度を有する抄き合わせ紙が得られない。

【0020】前記モノマーを、共重合して、イオン性の(メタ)アクリルアミド系水分散性高分子を得る方法は、従来公知の各種方法を採用できる。例えば、所定の反応容器に前記各モノマーおよび水を仕込み、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩、またはこれらと亜硫酸水素ナトリウムのごとき還元剤とを組み合わせた形のレドックス系重合開始剤等の通常のラジカル重合開始剤を加え、攪拌下、加温することによりイオン性の(メタ)アクリルアミド系水分散性高分子を得ることができる。

【0021】得られたイオン性の(メタ)アクリルアミド系水分散性高分子の重量平均分子量は、通常、10万～1000万程度であり、粘度は固形分濃度10重量%の分散液として測定した場合に、通常30000cps(25℃)程度以下、好ましくは20000ps(25℃)程度以下の性状である。

【0022】また、得られたイオン性の(メタ)アクリルアミド系水分散性高分子の分散液はある程度白濁した状態のものがよく、濃度10重量%の状態において、濁度30度以上を呈し、かつ均一に分散した状態を維持できるもの(分離沈降しないもの)が好ましい。濁度30未満では、イオン性の(メタ)アクリルアミド系水分散性高分子が十分に、ポリマーコンプレックスを形成しているとはいえず定着性が十分ではない。また、均一に分散した状態を維持できないもの、すなわち分離沈降している、層間接着剤として用いる場合にスプレー塗布に適さなくなる。なお、濁度とは、ANALITE濁度計152型(セントラル科学(株)製)を用いて900nmの赤外光を利用した180度の散乱光を測定することによって得られる値であり、測定値は標準物質(ホルマジン標準液400度、和光純薬工業(株)製)に対する相対的な評価値をいう。

【0023】かかる本発明のイオン性の(メタ)アクリルアミド系水分散性高分子は、製紙における各種の製紙用添加剤として使用できるが、以下に本発明の製紙用添加剤を抄き合わせ紙の層間接着剤として使用し、抄き合わせ紙を製造する方法について説明する。

【0024】具体的には、前記イオン性の(メタ)アクリルアミド系水分散性高分子を、

7

リルアミド系水分散性高分子からなる製紙用添加剤を、層間接着剤として抄き合わせ前の湿潤紙層の表面に塗布した後に、常法により抄き合わせて、脱水、乾燥して、2層以上の抄き合わせ紙を製造する。

【0025】層間接着剤の塗布は一般的にはスプレーで行い、層間接着剤は、通常0.1～1.5重量%程度の濃度で、3～50cps（25℃）程度の粘度で使用する。また、層間接着剤は通常、パルプ固形分に対し、0.05～1.5重量%（固形分）の使用割合で塗布すればよい。

【0026】なお、層間接着剤には、本発明の目的を損なわない程度に、従来より層間接着剤として用いられている澱粉、変性澱粉、カゼイン、ガラクトマンナン等の天然樹脂の粉状物と併用することもできる。

【0027】本発明の抄き合わせ紙の製造方法においては、抄き合わせ前の湿潤紙層の表面に、層間接着剤を塗布する際に、該湿潤紙層の表面のうちの、水分量の少ない方の湿潤紙層の表面に、層間接着剤を塗布することにより、さらに抄き合わせ紙の層間接着強度を向上させることができる。すなわち、湿潤紙層の表面の水分量はそれぞれ異なるため、上記塗布方法のように層間接着剤を塗布する湿潤紙層の表面を選択すれば、抄紙工程中に水分とともに紙外へ流出する層間接着剤を最小限に抑えることができ、その結果、層間への層間接着剤の定着の割合が多くなり、抄き合わせ紙の層間接着強度を向上させることができる。

【0028】また、抄き合わせ前の湿潤紙層の表面に、層間接着剤を塗布する際に、該湿潤紙層の表面のうちの、抄紙機の脱水方向に対し反対側にある湿潤紙層の表面に、層間接着剤を塗布することによっても、さらに抄き合わせ紙の層間接着強度を向上させることもできる。すなわち、上記塗布方法のように層間接着剤を塗布する

8

湿潤紙層の表面を選択すれば、抄き合わせ後の脱水の際に、水分とともに紙外へ流出する層間接着剤を最小限に抑えることができ、その結果、層間への層間接着剤の定着の割合が多くなり、抄き合わせ紙の層間接着強度を向上させることができる。

【0029】

【実施例】以下、実施例および比較例を挙げて本発明をより具体的に説明する。なお、部および%はいずれも重量基準による。

#### 10 【0030】製造例1

攪拌機、温度計、還流冷却管、窒素ガス導入管を備えたフラスコに、アクリルアミド159部、イオン交換水830部、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド15.6部、80%アクリル酸9部、*t*-オクチルアクリルアミド11.4部を仕込み、硫酸を用いてpHを4～5に調整した後、窒素ガスを通じて全ての反応系内の酸素を除去した。攪拌下、60℃まで加熱し、重合開始剤として過硫酸アンモニウム0.21部および亜硫酸水素ナトリウム0.09部を加え、85℃で120分間重合を行った後、イオン交換水を加え、固形分10.3%、粘度6900cps、濁度170度の両性のアクリルアミド系高分子の水分散液を得た。

【0031】製造例2～27

実施例1において、モノマー成分の種類またはその使用量（組成比：モル%）のうちいずれか少なくとも一種を表1または表2のように変えた他は、製造例1と同様の操作を行い、イオン性のアクリルアミド系高分子の水分散液を得た。得られた各水分散液の性状値を表3または表4に示す。

#### 30 【0032】

【表1】

	組 成 (モル%)						
	AM	アニオン性 モノマー		カチオン性 モノマー		N置換AM	その他のモ ノマー等
製造例 1	89.5	AA	4	DMAPAA	4	tOcAM 2.5	---
製造例 2	91.5	AA	4	DMAPAA	4	tOcAM 0.5	---
製造例 3	85.0	AA	4	DMAPAA	4	tOcAM 7.0	---
製造例 4	88.8	AA	4	DMAPAA	4	tOcAM 2.5	DMAA 0.7
製造例 5	89.5	AA	4	DMAPAA	4	BzAM 2.5	---
製造例 6	89.5	IA	4	DMAPAA	4	tOcAM 2.5	---
製造例 7	93.5	---		DMAPAA	4	tOcAM 2.5	---
製造例 8	89.5	AA	4	DMAPAA	4	-----	IPAM 2.5
製造例 9	77.0	AA	4	DMAPAA	4	tOcAM 15.0	---
製造例 10	92.0	AA	4	DMAPAA	4	-----	---
製造例 11	89.5	AA	4	DMAPAA	4	-----	AN 2.5
製造例 12	67.0	AA	4	DMAPAA	4	-----	AN 25.0
製造例 13	89.5	AA	4	DMAPAA	4	-----	St 2.5

【0033】

【表2】

	組 成 (モル%)								
	AM	アニオン性 モノマー		カチオン性 モノマー		N置換AM		その他のモノ マー等	
製造例14	91.5	AA	4	DM	2	t0cAM	2.5	----	
製造例15	93.5	AA	4	DM	2	t0cAM	0.5	----	
製造例16	87.0	AA	4	DM	2	t0cAM	7.0	----	
製造例17	88.8	AA	4	DM	2	t0cAM	2.5	DMAA	0.7
製造例18	91.5	AA	4	DM	2	BzAM	2.5	----	
製造例19	91.5	IA	4	DM	2	t0cAM	2.5	----	
製造例20	95.5	----		DM	2	t0cAM	2.5	----	
製造例21	91.5	AA	4	DM	2	-----		IPAM	2.5
製造例22	94.0	AA	4	DM	2	-----		----	
製造例23	91.5	AA	4	DM	2	-----		AN	2.5
製造例24	69.0	AA	4	DM	2	-----		AN	25.0
製造例25	91.5	AA	4	DM	2	-----		St	2.5
製造例26	93.5	AA	4	----		t0cAM	2.5	----	
製造例27	96.0	AA	4	----		-----		----	

【0034】表1または表2中、AM：アクリルアミド、AA：アクリル酸、IA：イタコン酸、DMAPAA：ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、DM：ジメチルアミノエチルメタクリレート、tOcAM：N-  
 t-オクチルアクリルアミド、BzAM：N-ベンジル

アクリルアミド、IPAM：N-イソプロピルアクリルアミド、DMAA：ジメチルアクリルアミド、St：スチレンを示す。

【0035】

【表3】

	性 状		
	固形分 (%)	粘度 (c p s)	濁度 (度)
製造例1	10.3	6900	170
製造例2	10.5	8800	45
製造例3	10.4	4300	9300
製造例4	15.8	9500	205
製造例5	10.5	6100	115
製造例6	10.4	6200	155
製造例7	10.4	7300	180
製造例8	10.2	6000	3
製造例9	10.6	分離沈降	----
製造例10	10.4	5800	0
製造例11	10.4	7700	2
製造例12	10.2	7100	240
製造例13	10.2	7700	165

【0036】

【表4】

	性 状		
	固形分 (%)	粘度 (c p s)	濁度 (度)
製造例14	10.8	7900	175
製造例15	10.5	10500	50
製造例16	10.4	5500	9950
製造例17	15.4	8700	165
製造例18	10.2	7200	130
製造例19	10.5	7700	180
製造例20	10.3	6400	155
製造例21	10.3	6300	3
製造例22	10.5	8300	1
製造例23	10.5	6300	2
製造例24	10.4	6400	275
製造例25	10.2	6900	185
製造例26	10.5	9600	200
製造例27	10.5	8200	2

【0037】実施例1～7、比較例1～5  
BKPをナイアガラ式ピーターにて叩解し、カナディアン・スタンダード・フリーネス (C. S. F.) 550 mlに調整したパルプに、炭酸カルシウムを対パルプ10%と硫酸バンドを対パルプ0.5%添加した後、市販

のカチオン性デンプンを対パルプ0.5%、両性のアクリルアミド系紙力増強剤を対パルプ0.3%、順次添加して攪拌し均一に混合した。得られたパルプスラリー (pH7.8)を0.5%まで希釈し、手抄紙試験機により水分量86%の湿紙Aと水分量96%の湿紙B (乾

13

乾燥量 $100\text{ g/m}^2$ )を調製した。湿紙Bの片面に、製造例1~8、10~13で得た各種イオン性のアクリルアミド系高分子の水分散液をイオン交換水で0.7%に希釈した液を、パルプ固形分に対して当該アクリルアミド系高分子の固形分が0.7%となる割合でスプレー塗布した後、湿紙Aと湿紙Bの塗布面を重ね、湿紙Bの方向に $150\text{ mmHg}$ で1分間吸引脱水し、乾燥して、抄き合わせ紙を得た。

## 【0038】実施例8

実施例1において、製造例1で得たアクリルアミド系高分子の水分散液を、湿紙Aの片面に塗布した以外は、実施例1と同様に行い、抄き合わせ紙を得た。

【0039】実施例9~15、17、比較例6~11  
段ボール古紙と雑誌古紙を1:1の重量比率で混合し、それをナイアガラ式ピーターにて叩解、カナディアン・スタンダード・フリーネス(C. S. F.) $420\text{ ml}$ に調整したパルプに硫酸バンドを2%添加した後、市販のアニオン性アクリルアミド系紙力増強剤を対パルプ0.5%添加して攪拌し均一に混合した。得られたパルプスラリー(pH5.6)を0.5%まで希釈し、手抄紙試験機により水分量86%の湿紙Aと水分量96%の湿紙B(乾燥坪量 $100\text{ g/m}^2$ )を調製した。湿紙Bの片面に、製造例14~27で得た各種アクリルアミド系高分子の水分散液をイオン交換水で0.7%に希釈した液を、パルプ固形分に対して当該アクリルアミド系高分子の固形分が0.7%となる割合でスプレー塗布した後、湿紙Aと湿紙Bの塗布面を重ね、湿紙Bの方向に $150\text{ mmHg}$ で1分間吸引脱水し、乾燥して、抄き合わせ紙を得た。

## 【0040】実施例16

実施例9において、製造例14で得たアクリルアミド系

14

高分子の水分散液を、湿紙Aの片面に塗布し、吸引脱水を湿紙Aの方向から行った以外は、実施例9と同様に行い、抄き合わせ紙を得た。

## 【0041】実施例18

実施例17において、製造例26で得たアクリルアミド系高分子の水分散液を、湿紙Aの片面に塗布し、吸引脱水を湿紙Aの方向から行った以外は、実施例17と同様に行い、抄き合わせ紙を得た。

## 【0042】実施例19

10 実施例17において、吸引脱水を湿紙Aの方向から行った以外は、実施例17と同様に行い、抄き合わせ紙を得た。

## 【0043】実施例20

実施例17において、製造例26で得たアクリルアミド系高分子の水分散液を、湿紙Aの片面に塗布した以外は、実施例17と同様に行い、抄き合わせ紙を得た。

20 【0044】(層間接着強度の測定)得られた抄き合わせ紙を24時間調湿後、J-TAPPI紙パルプ試験方法No.17-77に従って層間接着強度(T字剥離強度( $\text{g/cm}$ ))を測定した。結果を表5または表6に示す。

【0045】(定着率)得られた抄き合わせ紙の窒素含有量を測定し、層間への定着率を算出した。定着率(%)=(B-C)/A $\times 100$ 。A:塗布したアクリルアミド系水分散性高分子の窒素測定値、B:アクリルアミド系水分散性高分子を層間接着剤として塗布して抄き合わせた紙の窒素測定値、C:Bと同じパルプを用いて層間接着剤を塗布せず抄き合わせた紙の窒素量測定値。結果を表5または表6に示す。

30 【0046】

【表5】



	AM系高分子水分散液		定着率 (%)	T字剥離強度 (g/cm)
	種類	イオン性		
実施例1	製造例1	両性	76.2	30.4
実施例2	製造例2	両性	76.7	30.2
実施例3	製造例3	両性	79.5	27.0
実施例4	製造例4	両性	78.1	31.2
実施例5	製造例5	両性	77.9	31.1
実施例6	製造例6	両性	73.5	30.7
実施例7	製造例7	カチオン性	72.9	30.1
実施例8	製造例1	両性	90.4	33.8
比較例1	製造例8	両性	63.4	25.1
比較例2	製造例10	両性	56.3	22.3
比較例3	製造例11	両性	62.5	24.4
比較例4	製造例12	両性	76.5	24.8
比較例5	製造例13	両性	67.1	22.8

【0047】

【表6】

	AM系高分子水分散液		定着率 (%)	T字剥離強度 (g/cm)
	種類	イオン性		
実施例9	製造例14	両性	77.5	31.3
実施例10	製造例15	両性	76.0	32.0
実施例11	製造例16	両性	78.6	28.9
実施例12	製造例17	両性	79.1	30.7
実施例13	製造例18	両性	75.6	30.4
実施例14	製造例19	両性	74.9	32.2
実施例15	製造例20	カチオン性	76.1	29.8
実施例16	製造例14	両性	91.2	36.7
比較例6	製造例21	両性	69.4	24.5
比較例7	製造例22	両性	59.4	23.5
比較例8	製造例23	両性	62.2	27.2
比較例9	製造例24	両性	74.1	26.9
比較例10	製造例25	両性	62.1	23.0
実施例17	製造例26	アニオン性	46.3	21.1
実施例18	製造例26	アニオン性	49.2	24.0
実施例19	製造例26	アニオン性	58.8	23.8
実施例20	製造例26	アニオン性	75.4	30.7
比較例11	製造例27	アニオン性	38.6	19.5

## **LAID-OPEN PATENT GAZETTE**

Laid-open No. 1997-105098 (JP9-105098A)

Laid-open Date: April 22, 1997

Examination: Unrequested

Application No. 1995-286621

Filing Date: October 6, 1995

Applicant: Arakawa Chemical Industries, Ltd.

1-3-7, Hirano-cho, Chuo-ku, Osaka City, Osaka Pref.

Inventors: Tadashi Nagata, et al.

C/o Arakawa Chemical Industries, Ltd.

3-4-33, Imafuku-Minami, Joto-ku, Osaka City

[Title of the invention] Papermaking additive and a method for producing layered paper

[Abstract]

[Task] To provide a papermaking additive good in fixability to paper layers and capable of exhibiting an excellent strength improving effect, and also to provide a method for efficiently producing layered paper excellent in the interlayer adhesive strength using said papermaking additive as an interlayer adhesive.

[Solving means] Used is a papermaking additive, comprising an ionic (meth)acrylamide-based water-dispersible polymer containing 0.1 to 10 mol% of an N-substituted (meth)acrylamide without any ionic atomic group in the N-substituent group and with 4 to 20 carbon atoms in the N-substituent group.

[Claims]

[Claim 1] A papermaking additive, comprising an ionic (meth)acrylamide-based water-dispersible polymer containing 0.1 to 10 mol% of an N-substituted (meth)acrylamide without any ionic atomic group in the N-substituent group and with 4 to 20 carbon atoms in the N-substituent group.

[Claim 2] A papermaking additive, according to claim 1, wherein the (meth)acrylamide-based water-dispersible polymer is anionic in ionicity.

[Claim 3] A papermaking additive, according to claim 1, wherein the (meth)acrylamide-based water-dispersible polymer is cationic in ionicity.

[Claim 4] A papermaking additive, according to claim 1, wherein the (meth)acrylamide-based water-dispersible polymer is amphoteric in ionicity.

[Claim 5] A papermaking additive, according to any one of claims 1 through 4, wherein the (meth)acrylamide-based water-dispersible polymer has a turbidity of 30 degrees or more and can be kept homogeneously dispersed at a concentration of 10 wt%.

[Claim 6] A method for producing layered paper, in which either of the wet paper layers not yet combined together is coated on its surface with an interlayer adhesive and combined with the other wet paper layer, to produce layered paper consisting of two or more layers, comprising the step of using the papermaking adhesive as set forth in any one of claims 1 through 5 as the interlayer adhesive.

[Claim 7] A method for producing layered paper, according to claim

6, wherein when either of the wet paper layers not yet combined together is coated on its surface with an interlayer adhesive, the wet paper layer with a smaller water content is coated on the surface with the interlayer adhesive.

[Claim 8] A method for producing layered paper, according to claim 6 or 7, wherein when either of the wet paper layers not yet combined together is coated on its surface with an interlayer adhesive, the wet paper layer on the reverse side in the dehydration direction of the paper machine is coated on the surface with the interlayer adhesive.

[Detailed description of the invention]

[0001]

[Technical field to which the invention pertains] The papermaking additive of this invention can be used as any of various papermaking additives such as a strength additive, freeness improving agent and interlayer adhesive for layered paper. Especially in the case where the papermaking additive of this invention is used as an interlayer adhesive for layered paper, layered paper excellent in interlayer adhesive strength can be produced.

[0002]

[Prior art] In the conventional production of layered paper, for enhancing the interlayer adhesive strength, either of the wet paper layers not yet combined together is coated on its surface with an interlayer adhesive using a spray, and as the interlayer adhesive, mainly a non-gelatinized starch dispersion is used. However, since the adhesive strength of a starch is too low, the starch must be used in a large amount, for obtaining a sufficient interlayer adhesive strength. In addition, there are such problems that in the drying step subsequent to lamination work, sufficient gelatinization does not occur, and that the water-absorbing starch causes blistering between layers during gelatinization. Moreover, there are such working problems that the spray nozzle is clogged and that the dispersion causes precipitation, <sup>thus</sup> causing the applied amount to fluctuate, and there is also such an environmental problem that the starch flowing out of the paper without being fixed between layers raises the COD of the waste water.

[0003] As a method for solving the aforesaid working problems, it is proposed to use an acrylamide-based water-soluble polymer as the interlayer adhesive. As the acrylamide-based water-soluble polymer, in order to improve the interlayer fixability for obtaining layered paper with excellent interlayer strength, polymers having ionic groups, hydrophobic monomer or the like introduced in a large amount <sup>were</sup> ~~are~~ proposed. However, in the case where a large amount of ionic groups are introduced into an acrylamide-based water-soluble polymer, the papermaking utensils may be contaminated, and the high cohesion of the polymer adversely affects the formation of paper layers, <sup>and</sup> ~~not allowing~~ <sup>cannot</sup> paper strength ~~to~~ be sufficiently enhanced. Furthermore, in the case where a large amount of a hydrophobic monomer is introduced into an acrylamide-based water-soluble polymer, since the amount of the acrylamide decreases relatively as an ingredient, the enhancement of the paper strength by hydrogen bonding force is not sufficient, and furthermore, since the copolymerizability with the acrylamide is too low, a copolymer with a uniform composition cannot be obtained. So, there occurs such a problem that the desired enhancement of paper strength cannot be sufficiently achieved.

[0004]

[Problems to be solved by the invention] The objects of this invention are to provide a papermaking additive good in fixability to paper layers and capable of exhibiting an excellent strength enhancing effect, and also to provide a method for efficiently producing layered paper with excellent interlayer adhesive strength

using said papermaking additive as the interlayer adhesive.

[0005]

[Means for solving the problems] The inventors studied to solve the problems of the prior art, and as a result, <sup>they</sup> found that a cloudy papermaking additive containing an ionic (meth)acrylamide-based water-dispersible polymer with a specific N-substituted (meth)acrylamide contained as a component suits the said objects. Based on this finding, the present invention has been completed.

[0006] The present invention relates to a papermaking additive, comprising an ionic (meth)acrylamide-based water-dispersible polymer containing 0.1 to 10 mol% of an N-substituted (meth)acrylamide without any ionic atomic group in the N-substituent group and with 4 to 20 carbon atoms in the N-substituent group, and also to a method for producing layered paper, in which either of the wet paper layers not yet combined together is coated on its surface with an interlayer adhesive and combined with the other wet paper layer, to produce layered paper consisting of two or more layers, comprising the step of using said papermaking adhesive as the interlayer adhesive.

[0007]

[Modes for carrying out the invention] The ionic (meth)acrylamide-based water-dispersible polymer of this invention is obtained by copolymerizing (meth)acrylamide, an ionic monomer and said specific N-substituted (meth)acrylamide, further, as required, a crosslinkable monomer or any other monomer to such an extent that the performance is not adversely affected.

[0008] In this invention, (meth)acrylamide refers to acrylamide or methacrylamide {hereinafter (meth) has the same meaning}. Either of them can be used, or both of them can also be used. However, in view of economy, it is preferred to use acrylamide alone.

[0009] The ionic monomer can be either an anionic monomer or a cationic monomer. As examples of the anionic monomer, enumerated are monocarboxylic acids such as (meth)acrylic acid and crotonic acid; dicarboxylic acids such as maleic acid, fumaric acid, itaconic acid, muconic acid, and citraconic acid; organic sulfonic acids such as vinylsulfonic acid, styrenesulfonic acid, (meth)allylsulfonic acid, and 2-acrylamide-2-methylpropanesulfonic acid; sodium salts and potassium salts of these various organic acids, etc. As examples of the cationic monomer, enumerated are vinyl monomers having a tertiary amino group such as dimethylaminoethyl (meth)acrylate, diethylaminoethyl (meth)acrylate, dimethylaminopropyl (meth)acrylamide, and diethylaminopropyl (meth)acrylamide, and their salts of inorganic acids and organic acids such as hydrochloric acid, sulfuric acid and acetic acid, further vinyl monomers containing a quaternary ammonium salt obtained by the reaction between any of said tertiary amino group-containing vinyl monomers and any of quaternizing agents such as methyl chloride, benzyl chloride, dimethylsulfuric acid and epichlorohydrin. One of these ionic monomers can be used, or two or more of them can also be used together. The (meth)acrylamide-based water-dispersible polymer is made ionic, for example, anionic,



cationic or amphoteric.

[0010] The N-substituted (meth)acrylamide of this invention refers to that not containing an ionic atomic group but having 4 to 20 carbon atoms in the N-substituent group instead of the one or two hydrogen atoms bonded to the nitrogen atom of (meth)acrylamide. In this invention, an ionic atomic group refers to a functional group anionic or cationic in an acidic to alkaline pH range, for example, an anionic functional group such as a carboxyl group or sulfonyl group or a cationic functional group such as an amino group. Therefore, the N-substituent group excludes such an ionic functional group. Furthermore, an N-substituent group having 4 to 20 carbon atoms refers to an N-substituent group consisting of carbon atoms only such as an alkyl group but also an N-substituent group containing other non-ionic atoms (for example, oxygen atoms, nitrogen atoms, sulfur atoms, chlorine atoms, etc.) in addition to carbon atoms. As for the reason why the number of carbon atoms in the N-substituent group must be 4 to 20, it is intended that the papermaking additive (interlayer adhesive) forms a polymer complex because of the hydrophobicity of the N-substituent group, for enhancing the fixability to the paper layer. If the number of carbon atoms in the N-substituent group is 3 or less, the fixability cannot be enhanced. It is especially preferred that the number of carbon atoms in the N-substituent group is 6 to 12.

[0011] As examples of the N-substituent group, enumerated are straight chain or branched chain alkyl groups such as butyl group, octyl group, dodecyl group, hexadecyl group, octadecyl group,

1-methylundecyl group, 1-methylnonyl group, and 1,1,3,3-tetramethylbutyl group; substituent groups containing an oxygen atom such as (2-methylpropoxy)methyl group, and butoxymethyl group; substituent groups containing an aromatic ring such as benzyl group, 4-hydroxy-1-naphthyl group, 4-(methylthio)phenyl group, and [4-(chloromethyl)phenyl]methyl group, etc.

[0012] Moreover, in this invention, in addition to said monomer, a crosslinkable monomer can be used. As examples of the crosslinkable monomer, enumerated are bi-functional monomers such as ethylene glycol di(meth)acrylate, diallylamine, and N-methylolacrylamide, tri-functional monomers such as triallyl isocyanurate, and N,N-diallylacrylamide, tetra-functional monomers such as tetraallyloxyethane, vinyl monomers having a chain transfer substituent group such as allyl (meth)acrylate, diethylene glycol mono(meth)acrylate, and dimethylacrylamide, etc.

[0013] Still furthermore, as examples of the other monomer, enumerated are esters obtained from an anionic monomer such as (meth)acrylic acid or maleic acid and an alcohol, styrene,  $\alpha$ -methylstyrene, vinyltoluene, acrylonitrile, methyl vinyl ether, isopropylacrylamide, vinyl acetate,  $\alpha$ -olefins, etc.

[0014] The ratio of the (meth)acrylamide, ionic monomer and N-substituted (meth)acrylamide used must be decided, sufficiently considering the application for which the papermaking additive containing an ionic (meth)acrylamide-based water-dispersible polymer obtained by copolymerizing them is used.

[0015] For obtaining an anionic or cationic (meth)acrylamide-based

water-dispersible polymer, usually the amount of (meth)acrylamide used is in a range from about 80 to 99.8 mol% based on the sum of moles of all the monomers, and for obtaining an amphoteric (meth)acrylamide-based water-dispersible polymer, the amount is usually in a range from about 80 to about 99.7 mol%. If the amount is less than 80 mol%, no sufficient strength effect can be exhibited, and in the case where the (meth)acrylamide-based water-dispersible polymer is used as an interlayer adhesive, layered paper with a sufficient interlayer strength cannot be obtained.

[0016] The amount of the ionic monomer must be adjusted to suit each application. For example, in the case where the ionic (meth)acrylamide-based water-dispersible polymer is used as an interlayer adhesive, the amount is adequately selected to suit the papermaking conditions for using a spray. Usually, to obtain an anionic (meth)acrylamide-based water-dispersible polymer, an anionic monomer is used by about 0.1 to about 10 mol%, preferably 0.2 to 8 mol% based on the sum of moles of all the monomers, and to obtain a cationic (meth)acrylamide-based water-dispersible polymer, a cationic monomer is used by about 0.1 to about 10 mol%, preferably 0.2 to 8 mol% based on the sum of moles of all the monomers. Furthermore, to obtain an amphoteric (meth)acrylamide-based water-dispersible polymer, a cationic monomer is used by about 0.1 to about 10 mol%, preferably 0.2 to 8 mol% based on the sum of moles of all the monomers, while an anionic monomer is used by about 0.1 to about 10 mol%, preferably 0.2 to 8 mol% based on the sum of moles of all the monomers. If the amount of the ionic monomer is smaller

than said range, the fixability on the surface of a wet paper layer is too low since the amount of the ionic ingredient is too small. If the amount of the ionic monomer is larger than said range, the paper strength is too low since the amount of (meth)acrylamide is too small, and in the case where the (meth)acrylamide-based water-dispersible polymer is used as an interlayer adhesive for example, layered paper with a sufficient interlayer strength cannot be obtained. When neutral paper containing calcium carbonate or the like, or weakly acid paper containing waste magazine paper or the like is made, it is recommended to use a cationic monomer more than an anionic monomer. On the other hand, when the ionic (meth)acrylamide-based water-dispersible polymer is used for making acid paper, it is recommended to use an anionic monomer more.

[0017] The amount of the N-substituted (meth)acrylamide is in a range from about 0.1 to about 10 mol%, preferably 0.5 to 7 mol%. If the amount is less than 0.1 mol%, the obtained ionic (meth)acrylamide-based water-dispersible polymer dispersion does not become sufficiently cloudy, and the rate of fixing on the paper layer is not sufficient. On the other hand, if the amount is more than 10 mol%, the rate of fixing can be enhanced, but the paper strength is too low, since the rate of (meth)acrylamide is too small, and in the case where the ionic (meth)acrylamide-based water-dispersible polymer is used as an interlayer adhesive for example, layered paper with a sufficient interlayer strength cannot be obtained. Furthermore, if the amount is more than 10 mol%, the ionic (meth)acrylamide-based water-dispersible polymer tends to

segregate for causing precipitation, and a homogeneous dispersion cannot be obtained. In this case, if it is used as an interlayer adhesive, it may not be suitable for spray coating. If styrene or the like is used by an amount in said range, for example, as a hydrophobic monomer instead of the N-substituted acrylamide, a cloudy dispersion having the same properties in appearance can be obtained, but even if the dispersion is used, for example, as an interlayer adhesive, a sufficient interlayer strength cannot be obtained. The reason is as described below. The N-substituted (meth)acrylamide of this invention is excellent in copolymerizability with (meth)acrylamide. So, in this invention, a copolymer with a uniform composition forms a polymer complex and becomes cloudy, and as a result, the ionic (meth)acrylamide-based water-dispersible polymer per se has good fixability. However, styrene or the like is lower in the copolymerizability with (meth)acrylamide than the N-substituted (meth)acrylamide, and a compound close to homopolymer of styrene or the like is produced to be cloudy, and as a result, the fixability of the acrylamide-based polymer is not sufficient even if the fixability of the dispersion is good.

[0018] Furthermore, in the case where a crosslinkable monomer is used, the amount of it used is usually less than about 5 mol%, preferably 2 mol% or less based on the sum of moles of all the monomers. It is not preferred that the amount is more than 5 mol%, since the obtained copolymer is gelled.

[0019] In the case where any other monomer than those mentioned above is used, the amount of it used is less than about 10 mol%,

preferably 8 mol% or less based on the sum of moles of all the monomers. If the amount is more than 10 mol%, the rate of (meth)acrylamide is too small, and a sufficient paper strength effect cannot be exhibited. So, in the case where the ionic (meth)acrylamide-based water-dispersible polymer is used as an interlayer adhesive, layered paper with a sufficient interlayer strength cannot be obtained.

[0020] As the method for obtaining an ionic (meth)acrylamide-based water-dispersible polymer by copolymerizing the aforesaid monomers, any of various publicly known conventional methods can be employed. For example, a predetermined reaction vessel is charged with the aforesaid respective monomers and water, and an ordinary radical polymerization initiator, for example, a persulfate such as potassium persulfate or ammonium persulfate or a redox type polymerization initiator obtained by combining any of them and a reducing agent such as sodium hydrogensulfite is added. Then, with stirring, the mixture is heated to obtain an ionic (meth)acrylamide-based water-dispersible polymer.

[0021] The weight average molecular weight of the obtained ionic (meth)acrylamide-based water-dispersible polymer is usually in a range from about 100,000 to about 10 million, and the viscosity measured as a dispersion with a solid content of 10 wt% is usually less than about 30000 cps (25°), preferably less than about 20000 cps (25°C).

[0022] Furthermore, it is preferred that the dispersion of the obtained ionic (meth)acrylamide-based water-dispersible polymer

is cloudy to some extent, and it is preferred that the dispersion has a turbidity of more than about 30 degrees and is kept homogeneously dispersed (does not segregate for causing precipitation) at a concentration of 10 wt%. If the turbidity is less than 30 degrees, the ionic (meth)acrylamide-based water-dispersible polymer cannot form a polymer complex sufficiently, and is not sufficient in fixability. Moreover, if the dispersion cannot be kept homogeneously dispersed, that is, segregates to cause precipitation, in the case where it is used as an interlayer adhesive, it does not suit spray coating. The turbidity refers to the value obtained by measuring 180-degree scattered light using 900 nm infrared light by means of ANALITE turbidity measuring instrument Model 152 (produced by Central Kagaku Corp.), and the measured value is a value relative to the value of the standard substance (formazine standard solution 400 degrees, produced by Wako Pure Chemical Industries, Ltd.).

[0023] The ionic (meth)acrylamide-based water-dispersible polymer of this invention can be used as any of various papermaking additives in papermaking. The method of using the papermaking additive of this invention as an interlayer adhesive of layered paper for producing layered paper is described below.

[0024] Particularly, a papermaking additive composed of said ionic (meth)acrylamide-based water-dispersible polymer is applied as an interlayer adhesive to the surface of a wet paper layer not yet combined with another wet paper layer, and both the wet paper layers are combined together according to a conventional method,

dehydrated and dried, to produce layered paper consisting of two or more layers.

[0025] The interlayer adhesive is generally applied using a spray, and is used usually at a concentration of about 0.1 to about 1.5 wt% at a viscosity of about 3 to about 50 cps (25°). Furthermore, the interlayer adhesive can be applied usually by 0.05 to 1.5 wt% (solid content) based on the solid content of pulp.

[0026] The interlayer adhesive can also be used together with a powder of a natural resin used as a conventional interlayer adhesive such as a starch, denatured starch, casein, or galactomannan, to such an extent that the objects of this invention are not impaired.

[0027] In the method for producing layered paper of this invention, when either of the wet paper layers not yet combined together is coated on its surface with an interlayer adhesive, the wet paper layer with a smaller water content can be coated on the surface with the interlayer adhesive, since the interlayer adhesive strength of layered paper can be further enhanced. The surfaces of respective wet paper layers are different from each other in water content. So, if the wet paper layer to be coated with the interlayer adhesive is selected as described for the aforesaid coating method, the amount of the interlayer adhesive <sup>which flows</sup> ~~flowing~~ out of the paper together with water during papermaking process can be minimized, and as a result, the amount of the interlayer adhesive fixed between the layers can be kept large, to enhance the interlayer adhesive strength of layered paper.

[0028] Moreover, when either of the wet paper layers not yet combined



together is coated on its surface with an interlayer adhesive, the wet paper layer on the reverse side in the dehydration direction of the paper machine can be coated on the surface with the interlayer adhesive, since the interlayer adhesive strength of layered paper can also be further enhanced. If the wet paper layer to be coated with the interlayer adhesive is selected as described for the aforesaid coating method, the amount of the interlayer adhesive which flows ~~flowing~~ out of paper together with water during dehydration after combining the wet paper layers together can be minimized. As a result, the amount of the interlayer adhesive fixed between the paper layers can be kept large, to enhance the interlayer adhesive strength of layered paper.

[0029]

[Examples] This invention is described below more particularly based on working examples and comparative examples. In the examples, "parts" and "%" mean "parts by weight" and "wt%" respectively.

[0030] Production Example 1

A flask equipped with a stirrer, thermometer, reflux condenser and nitrogen gas introducing pipe was charged with 159 parts of acrylamide, 830 parts of ion exchange water, 15.6 parts of dimethylaminopropyl acrylamide, 9 parts of 80% acrylic acid and 11.4 parts of t-octylacrylamide, and sulfuric acid was used to adjust the pH at 4 to 5. Then, nitrogen gas was introduced to remove all the oxygen in the reaction system. With stirring, the mixture was heated up to 60°C, and 0.21 part of ammonium persulfate and 0.09

part of sodium hydrogensulfite were added as polymerization initiators, to carry out polymerization at 85°C for 120 minutes. Subsequently ion exchange water was added, to obtain an aqueous dispersion of an amphoteric acrylamide-based polymer with a solid content of 10.3%, a viscosity of 6900 cps and a turbidity of 170 degrees.

[0031] Production Examples 2 to 27

Aqueous dispersions of ionic acrylamide-based polymers were obtained as described for Production Example 1, except that monomers used and/or their amounts (composition ratio: mol%) were changed as shown in Tables 1 and 2. The property values of the respective aqueous dispersions obtained are shown in Tables 3 and 4.

[0032]

[Table 1]

	Composition (mol%)				
	AM	Anionic monomer	Cationic monomer	N-substituted AM	Other monomer, etc.
Production Example 1	89.5	AA 4	DMAFPA 4	tOcAM 2.5	-
Production Example 2	91.5	AA 4	DMAFPA 4	tOcAM 0.5	-
Production Example 3	85.0	AA 4	DMAFPA 4	tOcAM 7.0	-
Production Example 4	88.8	AA 4	DMAFPA 4	tOcAM 2.5	DMAA 0.7
Production Example 5	89.5	AA 4	DMAFPA 4	BzAM 2.5	-
Production Example 6	89.5	IA 4	DMAFPA 4	tOcAM 2.5	-
Production Example 7	93.5	-	DMAFPA 4	tOcAM 2.5	-
Production Example 8	89.5	AA 4	DMAFPA 4	-	IPAM 2.5
Production Example 9	77.0	AA 4	DMAFPA 4	tOcAM 15.0	-
Production Example 10	92.0	AA 4	DMAFPA 4	-	-
Production Example 11	89.5	AA 4	DMAFPA 4	-	AN 2.5
Production Example 12	67.0	AA 4	DMAFPA 4	-	AN 25.0
Production Example 13	89.5	AA 4	DMAFPA 4	-	St 2.5

[0033]

[Table 2]

	Composition (mol%)				
	AM	Anionic monomer	Cationic monomer	N-substituted AM	Other monomer, etc.
Production Example 14	91.5	AA 4	DM 2	tOcAM 2.5	-
Production Example 15	93.5	AA 4	DM 2	tOcAM 0.5	-
Production Example 16	87.0	AA 4	DM 2	tOcAM 7.0	-
Production Example 17	88.8	AA 4	DM 2	tOcAM 2.5	DMAA 0.7
Production Example 18	91.5	AA 4	DM 2	BzAM 2.5	-
Production Example 19	91.5	IA 4	DM 2	tOcAM 2.5	-
Production Example 20	95.5	-	DM 2	tOcAM 2.5	-
Production Example 21	91.5	AA 4	DM 2	-	IPAM 2.5
Production Example 22	94.0	AA 4	DM 2	-	-
Production Example 23	91.5	AA 4	DM 2	-	AN 2.5
Production Example 24	69.0	AA 4	DM 2	-	AN 25.0
Production Example 25	91.5	AA 4	DM 2	-	St 2.5
Production Example 26	93.5	AA 4	-	tOcAM 2.5	-
Production Example 27	96.0	AA 4	-	-	-

[0034] In Tables 1 and 2, the respective abbreviations stand for the following compounds. AA ... Acrylic acid IA ... Itaconic acid DMAPAA ... Dimethylaminopropyl acrylamide DM ... Dimethylaminoethyl methacrylate tOcAM ... N-t-octylacrylamide, BzAM ... N-benzylacrylamide IPAM ... N-isopropylacrylamide DMAA ... Dimethylacrylamide St ... Styrene

[0035]

[Table 3]

	Properties		
	Solid content (%)	Viscosity (cps)	Turbidity (degrees)
Production Example 1	10.3	6900	170
Production Example 2	10.5	8800	45
Production Example 3	10.4	4300	9300
Production Example 4	15.8	9500	205
Production Example 5	10.5	6100	115
Production Example 6	10.4	6200	155
Production Example 7	10.4	7300	180
Production Example 8	10.2	6000	3
Production Example 9	10.6	Segregation with precipitation	-
Production Example 10	10.4	5800	0
Production Example 11	10.4	7700	2
Production Example 12	10.2	7100	240
Production Example 13	10.2	7700	165

[0036]

[Table 4]

	Properties		
	Solid content (%)	Viscosity (cps)	Turbidity (degrees)
Production Example 14	10.8	7900	175
Production Example 15	10.5	10500	50
Production Example 16	10.4	5500	9950
Production Example 17	15.4	8700	165
Production Example 18	10.2	7200	130
Production Example 19	10.5	7700	180
Production Example 20	10.3	6400	155
Production Example 21	10.3	6300	3
Production Example 22	10.5	8300	1
Production Example 23	10.5	6300	2
Production Example 24	10.4	6400	275
Production Example 25	10.2	6900	185
Production Example 26	10.5	9600	200
Production Example 27	10.5	8200	2

[0037] Working Examples 1 to 7 and Comparative Examples 1 to 5

BKP was beaten using a Niagara type beater, to produce pulp with a Canadian Standard Freeness (C.S.F.) of 550 ml, and to the pulp, 10%, based on the amount of pulp, of calcium carbonate, and 0.5%, based on the amount of pulp, of aluminum sulfate were added. Then, 0.5%, based on the amount of pulp, of a commercially available cationic starch and 0.3%, based on the amount of pulp, of an amphoteric acrylamide-based strength additive were added one after another, and the mixture was stirred. The obtained homogeneous pulp slurry with a pH of 7.8 was diluted to 0.5%, and a test hand paper machine was used to produce a wet paper sheet A with a water content of 86% and a wet paper sheet B with a water content of 96% (dry unit weight 100 g/m<sup>2</sup>). A solution obtained by diluting any of the various ionic acrylamide-based polymer aqueous dispersions obtained in Production Examples 1 to 8 and 10 to 13, to 0.7% using ion exchange water was applied to one side of the wet paper sheet B by means of a spray, to ensure that the solid content of the

acrylamide-based polymer became 0.7% based on the solid content of pulp. Then, the wet paper sheet A and the wet paper sheet B were overlaid on each other with the coated surface kept between them, and water was sucked toward the wet paper sheet B at 150 mm Hg for 1 minute, and dried, to obtain layered paper.

[0038] Working Example 8

Layered paper was obtained as described for Working Example 1, except that the wet paper sheet A was coated on one side with the acrylamide-based polymer aqueous dispersion obtained in Production Example 1.

[0039] Working Examples 9 to 15 and 17 and Comparative Examples 6 to 11

Waste corrugated fiberboard and waste magazine paper were mixed at a ratio by weight of 1:1, and the mixture was beaten using a Niagara type beater, to produce pulp with a Canadian Standard Freeness (C.S.F.) of 420 ml. To the pulp, 2% of aluminum sulfate was added, and 0.5%, based on the amount of pulp, of a commercially available anionic acrylamide-based strength additive was added. The mixture was stirred, and the obtained homogeneously mixed pulp slurry with a pH of 5.6 was diluted to 0.5%. A test hand paper machine was used to produce a wet paper sheet A with a water content of 86% and a wet paper sheet B with a water content of 96% (dry unit weight 100 g/m<sup>2</sup>). A solution obtained by diluting any of various acrylamide-based polymer aqueous dispersions obtained in Production Examples 14 to 27, to 0.7% using ion exchange water was applied to one side of the wet paper sheet B by means of a spray,

to ensure that the solid content of the acrylamide-based polymer became 0.7% based on the solid content of pulp, and the wet paper sheet A and the wet paper sheet B were overlaid on each other with the coated surface kept between them. Then, water was sucked toward the wet paper sheet B at 150 mm Hg for 1 minute, and dried, to obtain layered paper.

[0040] Working Example 16

Layered paper was produced as described for Working Example 9, except that the acrylamide-based polymer aqueous dispersion obtained in Production Example 14 was applied to one side of the wet paper sheet A, and that water was sucked toward the wet paper sheet A.

[0041] Working Example 18

Layered paper was obtained as described for Working Example 17, except that the acrylamide-based polymer aqueous dispersion obtained in Production Example 26 was applied to one side of the wet paper sheet A, and that water was sucked toward the wet paper sheet A.

[0042] Working Example 19

Layered paper was obtained as described for Working Example 17, except that water was sucked toward the wet paper sheet A.

[0043] Working Example 20

Layered paper was obtained as described for Working Example 17, except that the acrylamide-based polymer aqueous dispersion obtained in Production Example 26 was applied to one side of the wet paper sheet A.

[0044] (Measurement of interlayer adhesive strength) The obtained layered paper samples were conditioned in humidity for 24 hours, and the interlayer adhesive strengths {T-peel strengths (g/cm)} were measured according to J-TAPPI Paper and Pulp Testing Method No. 17-77. The results are shown in Tables 5 and 6.

[0045] (Fixing rate) The nitrogen contents of the obtained layered paper samples were measured, and the interlayer fixing rates were calculated. Fixing rate (%) = (B - C)/A x 100, where A is the measured nitrogen content of an applied acrylamide-based water-dispersible polymer; B is the measured nitrogen content of layered paper coated with an acrylamide-based water-dispersible polymer; C is the measured nitrogen content of layered paper made of the same pulp as that of B but not coated with the interlayer adhesive. The results are shown in Tables 5 and 6.

[0046]

[Table 5]

	AM-based polymer aqueous dispersion		Fixing rate (%)	T-peel strength (g/cm)
	Kind	Ionicity		
Working Example 1	Production Example 1	Amphoteric	76.2	30.4
Working Example 2	Production Example 2	Amphoteric	76.7	30.2
Working Example 3	Production Example 3	Amphoteric	79.5	27.0
Working Example 4	Production Example 4	Amphoteric	78.1	31.2
Working Example 5	Production Example 5	Amphoteric	77.9	31.1
Working Example 6	Production Example 6	Amphoteric	73.5	30.7
Working Example 7	Production Example 7	Cationic	72.9	30.1
Working Example 8	Production Example 1	Amphoteric	90.4	33.8
Comparative Example 1	Production Example 8	Amphoteric	63.4	25.1
Comparative Example 2	Production Example 10	Amphoteric	56.3	22.3
Comparative Example 3	Production Example 11	Amphoteric	62.5	24.4
Comparative Example 4	Production Example 12	Amphoteric	76.5	24.8
Comparative Example 5	Production Example 13	Amphoteric	67.1	22.8

[0047]

[Table 6]

	AM-based polymer aqueous dispersion		Fixing rate (%)	T-peel strength (g/cm)
	Kind	Ionicity		
Working Example 9	Production Example 14	Amphoteric	77.5	31.3
Working Example 10	Production Example 15	Amphoteric	76.0	32.0
Working Example 11	Production Example 16	Amphoteric	78.6	28.9
Working Example 12	Production Example 17	Amphoteric	79.1	30.7
Working Example 13	Production Example 18	Amphoteric	75.6	30.4
Working Example 14	Production Example 19	Amphoteric	74.9	30.2
Working Example 15	Production Example 20	Cationic	76.1	29.8
Working Example 16	Production Example 14	Amphoteric	91.2	36.7
Comparative Example 6	Production Example 21	Amphoteric	69.4	24.5
Comparative Example 7	Production Example 22	Amphoteric	59.4	23.5
Comparative Example 8	Production Example 23	Amphoteric	62.2	27.2
Comparative Example 9	Production Example 24	Amphoteric	74.1	26.9
Comparative Example 10	Production Example 25	Amphoteric	62.1	23.0
Working Example 17	Production Example 26	Anionic	46.3	21.1
Working Example 18	Production Example 26	Anionic	49.2	24.0
Working Example 19	Production Example 26	Anionic	58.8	23.8
Working Example 20	Production Example 26	Anionic	75.4	30.7
Comparative Example 11	Production Example 27	Anionic	38.6	19.5